

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-314679

(43)Date of publication of application : 08.11.1994

(51)Int.Cl.

H01L 21/304

H01L 21/306

H01L 21/308

(21)Application number : 05-127830

(71)Applicant : SONY CORP

(22)Date of filing : 30.04.1993

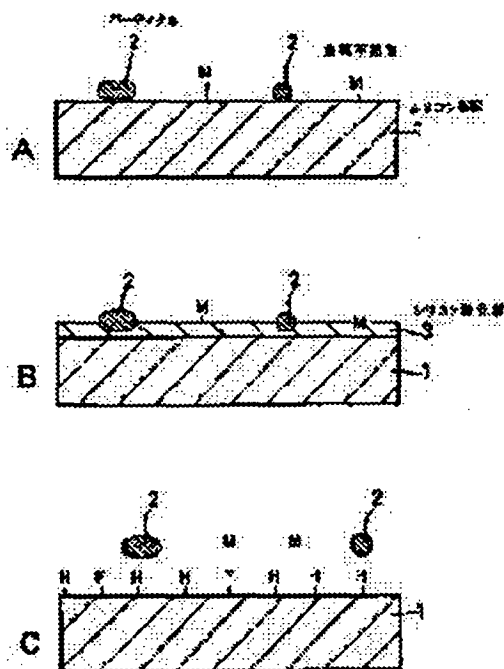
(72)Inventor : KASHIWAGI AKIHIDE

## (54) CLEANING METHOD OF SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To easily remove particles and metal impurities which have adhered to the surface of a semiconductor substrate.

**CONSTITUTION:** A silicon substrate 1 is cleaned by ultrapure water which contains ozone, a silicon oxide film 3 is formed, and particles 2 and metal impurities M are taken into the inside an the surface of the silicon oxide film 3. Then, the silicon substrate 1 is cleaned by a dilute hydrofluoric acid aqueous solution, the silicon oxide film 3 is etched and removed, and, at the same time, the particles 2 and the metal impurities M are removed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 16.12.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 09.07.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 L 21/304	3 4 1 M	8832-4M		
21/306	N	9272-4M		
21/308	G	9272-4M		

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 5 頁)

(21)出願番号 特願平5-127830

(22)出願日 平成5年(1993)4月30日

(71)出願人 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川6丁目7番35号

(72)発明者 柏木 章秀

東京都品川区北品川6丁目7番35号 ソニー株式会社内

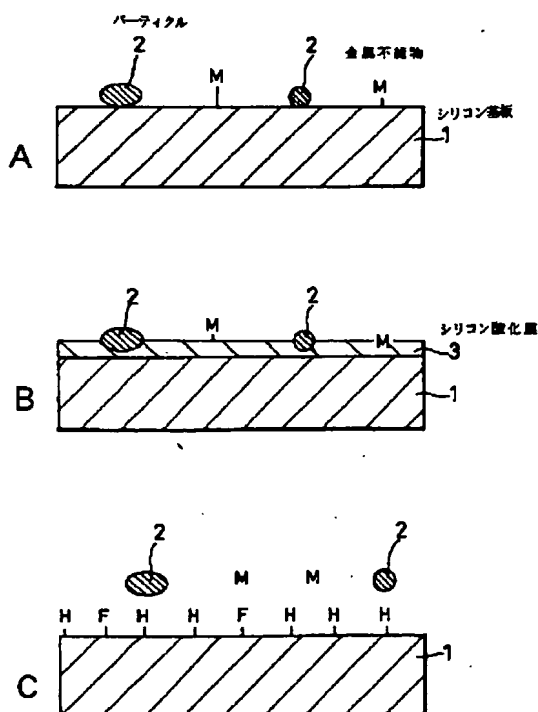
(74)代理人 弁理士 杉浦 正知

(54)【発明の名称】 半導体基板の洗浄方法

(57)【要約】

【目的】 半導体基板の表面に付着しているパーティクルや金属不純物を容易に除去する。

【構成】 シリコン基板1をオゾンを含む超純水で洗浄してシリコン酸化膜3を形成し、このシリコン酸化膜3の内部や表面にパーティクル2および金属不純物Mを取り込む。次に、このシリコン基板1を希フッ酸水溶液で洗浄してシリコン酸化膜3をエッチング除去し、同時にパーティクル2および金属不純物Mを除去する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 半導体基板の表面を酸化することにより酸化膜を形成して上記半導体基板の上記表面に存在する異物および／または不純物を上記酸化膜の内部またはその表面に取り込み、

次いで上記酸化膜を除去するようにしたことを特徴とする半導体基板の洗浄方法。

【請求項2】 酸化剤を含む溶液中に上記半導体基板を浸漬することにより上記酸化膜を形成するようにしたことを特徴とする請求項1記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項3】 上記酸化剤はオゾンであることを特徴とする請求項2記載の半導体基板の洗浄方法。

【請求項4】 少なくともフッ酸を含む溶液中に上記半導体基板を浸漬することにより上記酸化膜を除去するようにしたことを特徴とする請求項1、2または3記載の半導体基板の洗浄方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

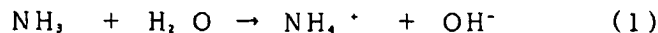
【産業上の利用分野】この発明は、半導体基板の洗浄方法に関し、特に、シリコン基板等の半導体基板の表面に付着しているパーティクル（微粒子）、金属不純物等の除去に適用して好適な半導体基板の洗浄方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】シリコン半導体デバイス、特にLSIにおいては、素子の微細化と高集積化に伴い、製造プロセスにおいて混入してくるパーティクルや金属不純物がデバイスの歩留まりや特性に与える影響が増大している。例えば、パーティクルの付着は各種絶縁膜の膜厚不均一化を引き起こし、金属不純物は酸化膜の耐圧不良や接合リーク不良を引き起こす。しかしながら、LSIの製造プロセスは、そのほとんどがパーティクルや金属不純物の発生源であるため、デバイスの歩留まりやその特性を向上させるためには、製造の全プロセスにわたり、基板表面を清浄に保たなければならない。

【0003】シリコン基板の洗浄方法としては、いわゆるRCA洗浄（例えば、RCA Review 31-6, pp.185-205 (1970)）に代表されるウェット洗浄法と、塩素、フッ素等のガスの反応によるドライ洗浄法（例えば、電子材料、30-8, pp.27-31(1991)）とがある。

【0004】これらの洗浄法のうちドライ洗浄法は、トレンチ等の微細孔の洗浄に有効であり、反応生成物の排気による強制除去が可能、乾燥工程が不要、等の長所を持つ。しかしながら、このドライ洗浄法は、現状では学会レベルの段階であり、また、パーティクルの除去が不可能であるという決定的な問題があるため、実用レベルでは、ウェット洗浄によってかわるまでには至っていない\*



このアルカリ性溶液中にシリコン基板を浸漬すると、表面もしくは洗浄中に形成される自然酸化膜中にAl、Feが取り込まれることが明らかになっており（例えば、

\*い。

【0005】一方、ウェット洗浄法は、パッチ処理が可能であるためにスループットが高く、薬液種の組合せによる連続処理でパーティクル、金属不純物等のコンタミネーションを容易に除去することができる。そのため、このウェット洗浄法は現在、LSI製造プロセスの様々なプロセスの前処理および後処理としての洗浄に広く用いられている。

【0006】代表的なウェット洗浄法である上述のRCA洗浄法は、過酸化水素をベースとした、アルカリ洗浄と酸洗浄とからなる洗浄法である。図2に一般的なRCA洗浄のシーケンスを示す。アンモニアと過酸化水素とからなる溶液を用いたいわゆるSC-1（RCA Standard Clean -1）洗浄はパーティクルの除去に効果があり、塩酸と過酸化水素とからなる溶液を用いたいわゆるSC-2（RCA Standard Clean -2）洗浄は金属不純物の除去に効果がある。希フッ酸洗浄は、SC-1洗浄およびSC-2洗浄で基板表面に形成された自然酸化膜の除去と金属不純物の除去とに効果がある。

【0007】なお、SC-1洗浄の前に、有機物汚染除去を目的とする硫酸と過酸化水素とからなる溶液を用いた洗浄を加えたり、SC-1洗浄とSC-2洗浄との間に自然酸化膜除去を目的とする希フッ酸洗浄を加えたりする場合もあるが、基本的に図2のシーケンスにより、パーティクルと金属不純物とを取り除くことができる。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、製造プロセスのクリーン化がRCA洗浄法の発表当時よりも格段に進み、また、デバイスの高集積化に伴いゲート酸化膜が10nm程度に薄膜化してきた現在、SC-1洗浄には、以下に述べる問題が生じてきている。

【0009】すなわち、第1の問題は、洗浄による基板の表面粗れとこれに伴うゲート酸化膜耐圧の劣化である（例えば、第8回超LSIウルトラクリーンテクノロジーワークショッププロシーディング、pp.5-15(1990)）。この表面粗れは、AFM（原子間力顕微鏡）で観察可能なマイクロラフネスのレベルではあるが、ゲート酸化膜の薄膜化により、その影響が顕在化してきている。この表面粗れの原因は十分に解明されていないが、アンモニアの濃度を低くすると面粗れの程度が改善されることが明らかになっている。

【0010】第2の問題は、洗浄中のAl、Feの再吸着による逆汚染である。すなわち、SC-1洗浄液中では、アンモニアが次式のように反応するため、溶液はアルカリ性を呈する。

月刊 Semiconductor World, 1991.3, pp.138-143）、従ってSC-1洗浄を行うと、基板の清浄度にかかわらず、Al、Feによる汚染が生じる。この問題は、薬液の純

度を高めることで徐々に改善されてきているが、現状では、SC-1洗浄後の基板表面には $10^{10} \sim 10^{11}$ 原子/cm<sup>2</sup>程度のAl、Feが吸着する。RCA洗浄では、SC-1洗浄後にSC-2洗浄と希フッ酸洗浄とが行われるため、基板表面に吸着した金属不純物は再度除去されるが、量産ラインでは通常、薬液は繰り返し使用されるため、洗浄の繰り返しにより、SC-2洗浄液や、希フッ酸洗浄液の純度が低下することになる。

【0011】従って、この発明の目的は、シリコン基板等の半導体基板の表面に存在する異物および/または金属不純物を容易に除去することができる半導体基板の洗浄方法を提供することを目的とする。

【0012】

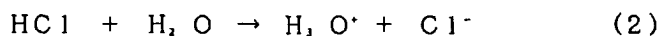
【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、この発明による半導体基板の洗浄方法は、半導体基板(1)の表面を酸化することにより酸化膜(3)を形成して半導体基板(1)の表面に存在する異物および/または金属不純物を酸化膜(3)の内部および/またはその表面に取り込み、次いで酸化膜(3)を除去するようにしたことを特徴とするものである。

【0013】この発明による半導体基板の洗浄方法の好適な一実施形態においては、酸化剤を含む溶液中に半導体基板(1)を浸漬することにより酸化膜(3)を形成する。この酸化剤としては、強い酸化力を有するオゾンのほか、過酸化水素、炭酸ガス等が用いられる。より具体的には、酸化剤を含む溶液としては、オゾンを含む超純水が好適に用いられる。

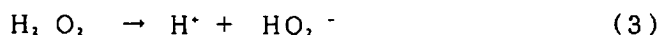
【0014】この発明による半導体基板の洗浄方法の好適な一実施形態においては、少なくともフッ酸を含む溶液中に半導体基板(1)を浸漬することにより酸化膜(3)を除去する。この少なくともフッ酸を含む溶液としては、希フッ酸水溶液、フッ酸と過酸化水素とを含む水溶液等が用いられる。

【0015】

【作用】パーティクルのような異物および/または金属不純物が表面に存在する半導体基板(1)の表面を酸化して酸化膜(3)を形成すると、半導体基板(1)の表面に存在する異物および/または金属不純物はこの酸化膜(3)の内部および/またはその表面に取り込まれ、半導体基板(1)の表面から分離される。従って、この酸化膜(3)を除去することにより、結果的に半導体基板(1)の表面に存在する異物および/または金属不純物を除去することができる。また、酸化膜(3)の除去を例えば希フッ酸水溶液を用いて行えば、基板表面は水素またはフッ素でターミネートされるので、除去された\*



【0022】これと同様の効果は、希フッ酸水溶液に過酸化水素を添加することによっても同様に得られる。これは、以下の反応式からわかるように、過酸化水素によ\*



\*異物や金属不純物の再付着は生じない。

【0016】

【実施例】以下、この発明の一実施例について図面を参照しながら説明する。図1はこの発明の一実施例によるシリコン基板の洗浄方法を示す。

【0017】図1Aに示すように、この一実施例においては、洗浄前のシリコン基板1の表面に、パーティクル2および金属不純物Mが付着しているとする。ここで、金属不純物Mは、シリコン(Si)と、Si-MまたはSi-O-Mの形で結合している。

【0018】この一実施例においては、まず、このパーティクル2および金属不純物Mが付着しているシリコン基板1を、オゾンを含む超純水中で洗浄する。すると、シリコン基板1は、この超純水中に含まれる酸化力の強いオゾンにより酸化される。この結果、図1Bに示すように、シリコン基板1の表面にシリコン酸化膜3が形成される。このとき、基板表面に付着していたパーティクル2および金属不純物Mは、このシリコン酸化膜3の内部や表面に取り込まれ、基板表面から分離される。

【0019】次に、このようにしてシリコン酸化膜3が形成されたシリコン基板1を希フッ酸水溶液中で洗浄する。すると、フッ酸のエッチング作用によりシリコン酸化膜3がエッチング除去され、同時にパーティクル2および金属不純物Mも取り除かれる。また、このとき、基板表面は、大部分は水素(H)で、一部はフッ素(F)でターミネートされるので、いったん除去されたパーティクル2および金属不純物Mの再付着は生じない。この後、シリコン基板1を例えば超純水でリンスした後、乾燥を行う。

【0020】なお、オゾンは酸素に紫外線を照射することにより生成されるので、超純水中に酸素をバブリング等により導入し、この酸素を含む超純水に紫外線を照射してオゾンを生じた後、これを第1回目の洗浄の洗浄液としてもよい。

【0021】また、製造プロセスにおいて混入してくる金属不純物のほとんどは、希フッ酸水溶液で除去することができるが、銅(Cu)だけは希フッ酸水溶液中で、シリコンよりもイオン化傾向が小さいため、逆にシリコンに吸着しやすいことがわかっている。この問題は、希フッ酸水溶液中に塩酸を添加することにより解決することができる。すなわち、塩酸添加の希フッ酸水溶液中においては、吸着しているCuは、フッ酸でイオン化を促され、以下の反応で生ずる塩素イオンと反応して、シリコン基板1から除去される。

※リフッ酸の酸化剤としての働き(水素イオンによるCuの酸化)が強化されるためである。

【0023】以上のプロセスにより、シリコン基板1の表面に存在するパーティクル2および金属不純物Mを、基板表面にマイクロラフネスを発生させることなく容易に除去することができる。しかも、この洗浄方法は、使用薬液種が従来の方法に比べて少なく、またその濃度が低くても効果があるので、洗浄液自体のクリーン化も容易に図ることができる。

【0024】また、洗浄の第1段階で用いるオゾン添加超純水は薬液を含まないため、この洗浄液のリンスが不要となる。従って、リンスに用いる超純水の使用量が大幅に低減され、さらに連続処理は基本的に3槽の浄化槽があれば可能となることから、洗浄装置のコンパクト化も可能である。

#### 【0025】具体例1

オゾンを2ppm含む超純水中にシリコン基板1を10分間浸漬する。この段階で、基板表面には、約1nmの自然酸化膜3が形成され（過酸化水素では0.5~0.6nm）、基板表面に存在していたパーティクル2および金属不純物Mがこのシリコン酸化膜3の内部や表面に取り込まれる。次に、このシリコン基板1を、1%フッ酸水溶液中に1分間浸漬すると、シリコン酸化膜3はエッチング除去され、同時にパーティクル2および金属不純物Mも除去される。最後に、このシリコン基板1を、溶存酸素濃度をできる限り低く抑えた超純水で10分間リンスした後、IPA（イソプロピルアルコール）乾燥機を用いて乾燥する。

【0026】以上のプロセスにより、マイクロラフネス、自然酸化膜、パーティクル、金属不純物のない、ゲート酸化前に適した基板表面が形成される。

#### 【0027】具体例2

オゾンで汚染されたシリコン基板1を10分間浸漬する。この段階で、基板表

面には、約1nmのシリコン酸化膜3が形成され（過酸化水素では0.5~0.6nm）、基板表面に存在していたパーティクル2およびCuを含む金属不純物Mがこのシリコン酸化膜3の内部や表面に取り込まれる。次に、このシリコン基板1を、過酸化水素を5%含む1%フッ酸水溶液中に1分間浸漬すると、シリコン酸化膜3はエッチング除去され、同時にパーティクル2および金属不純物Mも除去される。原子吸光法による表面分析によれば、過酸化水素を含まない希フッ酸水溶液に比べ、Cuに対する洗浄能力は約3倍向上した。最後に、このシリコン基板1を、溶存酸素濃度をできる限り低く抑えた超純水で10分間リンスし、その後IPA乾燥機を用いて乾燥する。

【0028】以上のプロセスにより、マイクロラフネス、自然酸化膜、パーティクル、金属不純物のない、ゲート酸化前に適した基板表面が形成される。

#### 【0029】

【発明の効果】以上述べたように、この発明による半導体基板の洗浄方法によれば、半導体基板の表面に存在する異物および／または金属不純物を容易に除去することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

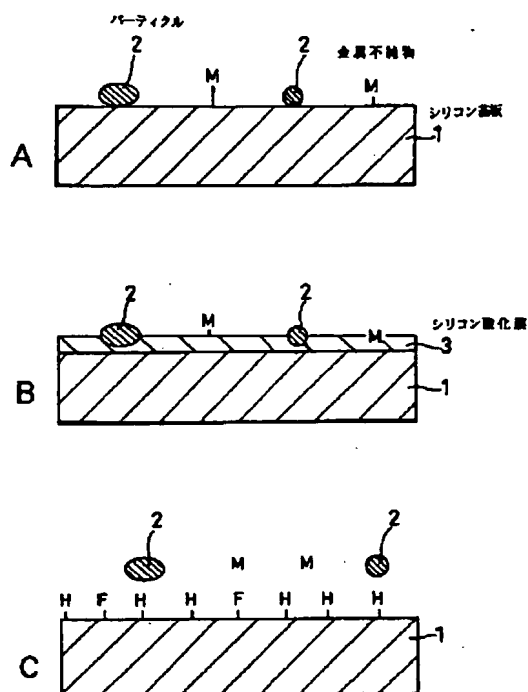
【図1】この発明の一実施例によるシリコン基板の洗浄方法を説明するための断面図である。

【図2】一般的なRCA洗浄法を説明するためのフローチャートである。

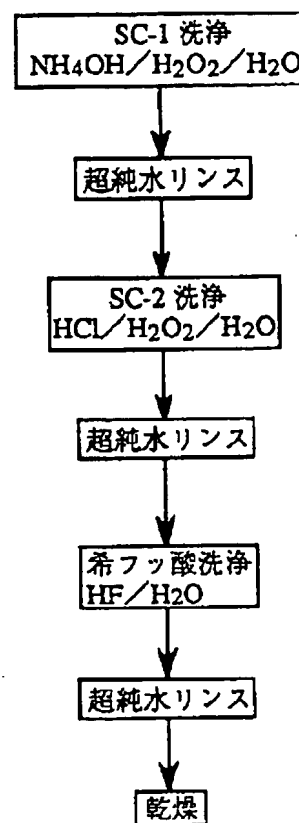
#### 【符号の説明】

- 1 シリコン基板
- 2 パーティクル
- 3 シリコン酸化膜
- M 金属不純物

【図1】



【図2】



## 【手続補正書】

【提出日】平成5年7月8日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0021

【補正方法】変更

【補正内容】

【0021】また、製造プロセスにおいて混入してくる金属不純物のほとんどは、希フッ酸水溶液で除去することができるが、銅（Cu）だけは希フッ酸水溶液中で、シリコンよりもイオン化傾向が小さいため、逆にシリコンに吸着しやすいことがわかっている。この問題は、希

フッ酸水溶液中に過酸化水素水を添加することにより解決することができる。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0022

【補正方法】変更

【補正内容】

【0022】これは、過酸化水素によりフッ酸の酸化剤としての働き（水素イオンによるCuの酸化）が強化されるためである。